

PAT-NO: JP411226389A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11226389 A

TITLE: CARBON MONOXIDE ADSORBENT AND
MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: August 24, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SAKURAI, YOSHIHISA	N/A
SUZUKI, TAKASHI	N/A
YOSHINARI, TOMOHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
COSMO SOGO KENKYUSHO KK	N/A
COSMO OIL CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10200313

APPL-DATE: July 15, 1998

INT-CL (IPC): B01J020/06, B01D053/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adsorbent which can adsorb carbon monoxide efficiently and moreover has a high stability in the air.

SOLUTION: The adsorbent adsorbs carbon monoxide and is prepared by heat-treating a mixture of 10-35 mass % of copper chloride, 1-40 mass % of a compound comprising at least one kind of compound (hereinafter referred to as selected compound) selected from the group consisting of an iron compound, a

manganese compound, and a tin compound, and the remainder,
i.e., an inorganic
carrier at a temperature of 100-400

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-226389

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

B 0 1 J 20/06

B 0 1 J 20/06

B

B 0 1 D 53/02

B 0 1 D 53/02

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-200313

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所

東京都港区芝浦四丁目 9 番 25 号

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月15日

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社

東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号

(31) 優先権主張番号 特願平9-342753

(32) 優先日 平 9 (1997) 12 月 12 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 櫻井 敬久

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

(72) 発明者 鈴木 崇

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ

スモ総合研究所研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 大澤 斌 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素吸着剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一酸化炭素の吸着能が高く、しかも空気中の安定性が良好な一酸化炭素吸着剤を提供する。

【解決手段】 本吸着剤は、一酸化炭素を吸着する吸着剤であって、10～35質量%の塩化銅と、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物(以下、簡単に選択化合物と言う)であって、1～40質量%の選択化合物と、並びに残部の無機物担体との混合体を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で100～400℃の温度範囲で熱処理してなる吸着剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一酸化炭素を吸着する吸着剤であって、10～35質量%の塩化銅と、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物（以下、簡単に選択化合物と言う）であって、1～40質量%の選択化合物と、並びに残部の無機物担体との混合体を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で100～400℃の温度範囲で熱処理してなることを特徴とする一酸化炭素吸着剤。

【請求項2】 塩化銅の質量%と選択化合物の質量%との合計が、12～50質量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の一酸化炭素吸着剤。

【請求項3】 選択化合物として選択される鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物は、それぞれ、鉄、マンガン及び錫の化学結合の価数が2の化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の一酸化炭素吸着剤。

【請求項4】 一酸化炭素吸着用の吸着剤の製造方法であって、10～35質量%の塩化銅と、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物（以下、簡単に選択化合物と言う）であって、1～40質量%の選択化合物と、残部の無機物担体とを混合して混合体を得る混合工程と、混合体を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程を経た混合体を還元性ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で100～400℃の温度範囲で熱処理する熱処理工程とを有することを特徴とする吸着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一酸化炭素吸着剤に関し、更に詳細には、一酸化炭素に対する高い吸着能力と、空気中での良好な安定性とを兼ね備えた新規な一酸化炭素回収吸着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一酸化炭素は、化学工業の重要な基礎原料として広く使用されており、その需要は益々増加する傾向にある。例えば、一酸化炭素は、ポリカーボネート（PC）、ポリメチルメタアクリレート（PMMA：ポリメタクリル酸メチル）等の高分子有機物或いは酢酸の製造原料として、更にはヒドロホルミル化による高級アルデヒドの製造原料として多量に使用されている。これら以外にも、一酸化炭素は、カルボニル、ホスゲン製造等の原料として、また、還元反応用ガスとして使用されている。そして、用途の拡大に応じて、化学品を精密合成する際の製造原料として使用できるような純度の高い一酸化炭素を安価に提供することが求められている。

【0003】従来、一酸化炭素は、製鉄工場から出る転炉ガス、石油精製工場から出る炭化水素の水蒸気改質ガス等の一酸化炭素含有ガスから分離、精製されて、市場

供給されている。ところで、吸収法、膜分離法等の一般的な分離精製法により一酸化炭素含有ガスから高純度の一酸化炭素を分離、精製することは、技術的及び経済的に困難であって、高純度の一酸化炭素を得るためには、深冷分離法により分離精製することが必要である。しかし、深冷分離法による一酸化炭素の分離精製は、設備費と運転費が嵩み、一酸化炭素のコストが高くなるという問題があった。そこで、圧力変動吸着分離法（Pressure Swing Adsorption、以下簡単にPSA法と言う）が、高純度の一酸化炭素を分離、精製する方法として注目されている。

【0004】PSA法とは、混合ガス中の各ガス成分の吸着剤へのガス吸着量が、それぞれのガス分圧により変化することを利用して、圧力操作により分離を行う手法である。PSA法には、種々のプロセスがあるが、一酸化炭素の分離精製に用いる場合の一例を以下に示す。まず、第1ステップとして、吸着剤を充填した吸着塔に一酸化炭素含有ガスを導入して吸着塔内の圧力を例えば2、3気圧程度まで昇圧する（昇圧工程）。次に第2ステップとして、吸着塔内の圧力を2、3気圧に維持しつつ、一酸化炭素を吸着剤に吸着させる（吸着工程）。次いで、第3ステップとして、吸着剤に吸着されずに吸着塔内に存在する非吸着性ガスを排気して常圧程度まで減圧した後、更に、製品ガスとして得た一酸化炭素の一部を用いて塔内を洗浄する（減圧工程）。続いて、第4ステップとして、吸着塔内の圧力を例えば50torr程度まで減圧し、脱離して来た高純度一酸化炭素を製品ガスとして回収する（脱離工程）。第4ステップ終了の後、再び第1ステップに戻り、これを繰り返す。例えば、これらの4つのステップを4本の吸着塔で1本づつ順次ずらし行うことにより、ほぼ連続的に高純度一酸化炭素を製品ガスとして得ることができる。なお、これは一例として示したものであり、本発明の吸着剤の使用範囲を限定するものではない。

【0005】PSA法を適用して、炭化水素の水蒸気改質反応ガス或いは転炉ガスからの一酸化炭素を分離、精製する場合、一酸化炭素、二酸化炭素及び水素等の混合ガスから一酸化炭素を選択的に吸着し、分離することが必要である。分子量の大きい分子ほど物理的に吸着されやすいので、調湿等に使用される従来の物理吸着型吸着剤では、二酸化炭素が優先して吸着され、一酸化炭素を分離、精製することは出来ない。そこで、例えば、特開昭61-242909号公報及び特公平3-59726号公報で提案されているように、物理吸着に加えて、または物理吸着に代えて、吸着剤のCuカチオン（Cu⁺）上に一酸化炭素を弱く化学吸着させることにより、PSA法で分離する試みが検討されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、銅を吸着点とする吸着剤は、一酸化炭素に対する吸着性能は高いもの

の、一般に、Cuカチオンが不安定で酸化され易く、そのために、一酸化炭素に対する選択的吸着性能が不安定になるという問題がある。例えば、Cuカチオンが酸化されると、吸着剤の化学吸着能が低下して物理吸着能の影響が強くなり、分子量の大きい二酸化炭素を吸着し易くなる。逆に、Cuカチオンが過度に還元されると、一酸化炭素の化学吸着が強くなり過ぎて、一酸化炭素の不可逆吸着量が増加し、一酸化炭素の製品得率が極端に低くなる。従って、一酸化炭素の分離、精製を目的とするPSA法用の吸着剤は、選択的な可逆吸着を行うために、一酸化炭素を弱く化学吸着する性質を備えることが重要であって、吸着剤を製造する過程で適度な酸化状態のCuカチオンを吸着剤上に安定に担持することが必要とされる。

【0007】上述のように、Cu⁺は酸化安定性に欠け、空気中で徐々に酸化されるために、取り扱いに難がある。例えば、従来、行われているように、塩化銅を用いてCu⁺をアルミナや活性炭に含浸担持する際には、不活性ガス雰囲気下で吸着剤調製を行う等の慎重な取り扱いが必要とされる。また、吸着剤の長期保存の際にも、吸着剤と空気との接触を遮断しなければならず、プラントの吸着塔に吸着剤を充填する際には、更に細心の注意が必要とされるが、現実の作業では、吸着剤と空気との接触を完全に断つことは、極めて難しい。このように、従来の銅系一酸化炭素吸着剤は、酸化安定性に欠けるため、取り扱い上不便であるものの、銅系吸着剤に酸化安定性を付与することが出来れば、取り扱いが容易になるばかりでなく、空気の混入等による思わぬ吸着剤性能劣化を招くことが無いため、吸着剤の信頼性が増し、また、空気中での一酸化炭素分離が可能になり、吸着剤の汎用性が増す等の可能性も秘めている。

【0008】よって、本発明の目的は、一酸化炭素の吸着能が高く、しかも空気中の安定性が良好な銅系の一酸化炭素吸着剤を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために、研究開発に励んだ結果、銅系一酸化炭素吸着剤に鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物の少なくとも1種類の化合物を添加することにより、銅系一酸化炭素吸着剤に酸化安定性を付与することが出来ることを見出し、実験を重ねて、本発明を完成するに至った。上記目的を達成するために、本発明に係る一酸化炭素吸着剤は、一酸化炭素を吸着する吸着剤であって、10～35質量%の塩化銅と、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物（以下、簡単に選択化合物と言う）であって、1～40質量%の選択化合物と、並びに残部の無機物担体との混合体を還元ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で100～400℃の温度範囲で熱処理してなることを特徴としている。好適には、塩化銅の質量%と選択化合物の質量

%との合計が、12～50質量%の範囲にある。また、選択化合物として選択される鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物は、それぞれ、鉄、マンガン及び錫の化学結合の価数が2の化合物である。

【0010】本発明に係る一酸化炭素吸着剤は、その一酸化炭素の可逆吸着能が高く、例えば、常圧、20℃の温度で、18ml(stp)/g以上の一酸化炭素を吸着し、また乾燥空気に3時間接触させた後の一酸化炭素吸着量の減少率も小さく、例えば15%以下である。本明細書で、stpは、標準状態 (standard temperature and pressure (0.1MPa, 0℃)) を意味する。

【0011】本発明に係る一酸化炭素吸着剤の製造方法は、一酸化炭素吸着用の吸着剤の製造方法であって、10～35質量%の塩化銅と、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物（以下、簡単に選択化合物と言う）であって、1～40質量%の選択化合物と、残部の無機物担体とを混合して混合体を得る混合工程と、混合体を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程を経た混合体を還元性ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で100～400℃の温度範囲で熱処理する熱処理工程とを有するとしている。本発明に係る製造方法により製造された吸着剤は、上述のように、高い一酸化炭素吸着性能及び酸化安定性を示す。

【0012】吸着剤の構成成分

吸着剤の構成成分は、塩化銅、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物から選ばれた少なくとも1種類の化合物（以下、簡単に選択化合物と言う）及び無機物担体であって、塩化銅、選択化合物及び無機物担体は所定の配合比率で混合されている。それらの形態は、それらを混合する段階で、それぞれ、塩化銅、選択化合物及び無機物担体であれば良く、それぞれの出発物質は問わない。例えば、無機物担体としての酸化アルミニウムは、アルミニウム酸化物以外に、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物を焼成して、酸化アルミニウムにしたものでも良い。本発明の吸着剤は、一酸化炭素吸着性能を損ねないかぎり、他の金属化合物や酸化珪素、有機化合物等を含んでも良い。例えば、硝酸銅等の他の銅化合物を混合しても良い。吸着剤表面積を増加させる目的で酸化珪素等を添加したり、ポリビニルアルコール、セルロース等の可燃性化合物を添加し焼成しても良い。また、吸着剤にバインダーや離型剤等を添加しても良い。

【0013】無機物担体

無機物担体としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ランタン、酸化クロム及び酸化カルシウムから選ばれる1種以上を好ましく使用できる。2種以上からなる無機物担体としては、例えば、酸化アルミニウムと酸化珪素の混合物であるシリカ-アルミナやゼオライト、酸化アルミニウムと酸化マグネシウムの混合物であるマグネシア-アルミナ等を好

5

ましく使用できる。これらの無機物担体うち、一酸化炭素吸着剤の担体としては、酸化アルミニウム、酸化珪素がより好ましく、酸化アルミニウムが最も好ましい。

【0014】塩化銅

塩化銅としては、塩化第二銅二水和物、塩化第一銅等の塩化銅の水和物、無水和物を好ましく使用することができる。塩化銅の混合割合は、無機物担体と選択化合物と塩化銅との混合体において、10～35質量%の範囲、好ましくは15～30質量%の範囲、更に好ましくは20～30質量%の範囲である。10質量%未満では、COの可逆吸着が起こる銅化合物(=吸着点)そのものが少な過ぎてCOの吸着能がやや低く、実用上から好ましくない。逆に、35質量%を超過すると、吸着点の分散性の低下、吸着剤の表面積の低下、吸着点の焼結(sintering)、及び吸着点の凝縮(agglomeration)などの様々な要因によって吸着量が減少するので、好ましくない。

【0015】鉄化合物

鉄化合物としては、鉄アセチルアセトナート、鉄ベンゾイルアセトナート、鉄ペンタカルボニル、フタロシアニン鉄等の有機鉄化合物、クエン酸鉄アンモニウム、しゅう酸第二鉄アンモニウム、硫酸アンモニウム鉄、硫酸第一鉄アンモニウム等の鉄アンモニウム塩、酸化鉄二鉄、四三酸化鉄、酸化鉄等の鉄酸化物、鉄水酸化物、酸化水酸化鉄、臭化鉄、塩化鉄等の鉄ハロゲン化物、クエン酸鉄、デカン酸鉄、ナフテン酸鉄、過塩素酸鉄、乳酸鉄、しゅう酸鉄、硝酸鉄、りん酸鉄、硫酸鉄等の鉄酸塩、硫化鉄等の鉄硫化物、鉄みょうばん等が挙げられ、これらの水和物、無水物を好ましく使用できる。

【0016】吸着剤の酸化安定性の観点から2価の鉄からなる鉄化合物が更に好ましい。ここで、2価の鉄からなる鉄化合物とは、鉄化合物中に化学結合の価数が2である鉄を含む鉄化合物のことを言い、酸化鉄二鉄、塩化鉄(II)、臭化鉄(II)、硫酸鉄(II)、硫酸第一鉄アンモニウム等が挙げられる。特に、入手し易さ、取り扱い等の観点から塩化鉄(II)、硫酸鉄(II)が好ましい。

【0017】マンガン化合物

マンガン化合物としては、マンガンアセチルアセトナート、フタロシアニンマンガン等の有機マンガン化合物、硫酸マンガンアンモニウム等のマンガンアンモニウム塩、ほうふつ化マンガン、臭化マンガン、塩化マンガン等のマンガンハロゲン化物、安息香酸マンガン、炭酸マンガン、ギ酸マンガン、硝酸マンガン、しゅう酸マンガン、硫酸マンガン、サリチル酸マンガン、酒石酸マンガン、テトラフルオロほう酸マンガン等のマンガン酸塩、二酸化マンガン等のマンガン酸化物等が挙げられ、これらの水和物、無水物を好ましく使用できる。吸着剤の酸化安定性の観点から2価のマンガンからなるマンガン化合物が更に好ましい。ここで、2価のマンガンからなる

6

マンガン化合物とは、マンガン化合物中に化学結合の価数が2であるマンガンを含むマンガン化合物のことを言い、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン等が挙げられる。特に、入手し易さ、取り扱い等の観点から塩化マンガン、硫酸マンガンが好ましい。

【0018】錫化合物

錫化合物としては、臭化錫、塩化錫、ふつ化錫、よう化錫、四臭化錫、四塩化錫等の錫ハロゲン化物、酢酸錫、しゅう酸錫、硫酸錫等の錫酸塩、酸化錫等が挙げられ、これらの水和物、無水物を好ましく使用できる。吸着剤の酸化安定性の観点から2価の錫からなる錫化合物が更に好ましい。ここで、2価の錫からなる錫化合物とは、錫化合物中に化学結合の価数が2である錫を含む錫化合物のことを言い、塩化錫(II)、臭化錫(II)、酢酸錫、硫酸錫等が挙げられる。特に、入手し易さ、取り扱い等の観点から塩化錫(II)、硫酸錫が好ましい。なお、ここに示したこれらの塩化銅、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物は、本発明で使用可能な塩化銅、鉄化合物、マンガン化合物及び錫化合物の例として入手し易いものを列挙したのであり、これに限定するものではない。

【0019】選択化合物の混合割合は、無機物担体と選択化合物と塩化銅との混合体において、1～40質量%の範囲、好ましくは1～35質量%の範囲、更に好ましくは10～30質量%の範囲である。1質量%範囲未満では、銅化合物(=吸着点)と選択化合物との相互作用が小さ過ぎて、所望の吸着剤酸化安定性を達成できない虞があり、好ましくない。逆に40質量%を超過すると、結果的に塩化銅の配合比が減少するために、吸着剤表面に現れる銅化合物(=吸着点)そのものが少なくなる可能性があり、CO吸着能が低く好ましくなく、また、銅と、鉄、マンガン又は錫との電荷バランスが崩れて可逆吸着量の減少を招くため好ましくない。この現象を理論的に説明することは難しいが、例えば銅化合物と鉄化合物との複合体では、銅と鉄との間で電荷移動(charge transfer)が起こり、銅がやや陽性($\delta+$)になるため、鉄化合物は多すぎても少なすぎても好ましくないという電荷移動に起因するという理由、鉄化合物と銅が一部固溶化(alloying)するなどの構造無機化学上の理由などを挙げることができる。

【0020】また、塩化銅の質量%と選択化合物の質量%との合計は、無機物担体と選択化合物と塩化銅との混合体において、12～50質量%の範囲、好ましくは20～40質量%の範囲、更に好ましくは25～35質量%の範囲である。12質量%未満では、塩化銅又は選択化合物のいずれかが不足し、CO吸着能又は酸化安定性が不足する可能性もある。50質量%を超過すると、吸着点の分散性の低下、吸着剤の表面積の低下、吸着点の焼結(sintering)、及び吸着点の凝縮(agglomeration)などの様々な要因によって、吸着量が減少する可能

性があり、好ましくない。

【0021】吸着剤の比表面積は、 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。上限は特に制限はなく、吸着量を増加させる意味から大きいほど好ましい。但し、塩化銅、選択化合物及び無機物担体、例えば酸化アルミニウムのうち、塩化銅及び選択化合物の比表面積は極端に小さいため、酸化アルミニウムの含有量により吸着剤全体の比表面積が左右されることを考えると、実質的な吸着剤比表面積の上限は $300\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ であると思われる。

【0022】本発明に係る一酸化炭素吸着剤の製造方法 10
混合工程

塩化銅と、選択化合物と、無機物担体とを混合して混合体を得る混合工程では、混練法[dry mixing法]又は含浸法[inpregnating]が好適である。また、これらを併用することも出来る。

【0023】混練法

混練法により混合体を調製するには、まず、塩化銅と選択化合物と無機物担体原料、例えば酸化アルミニウムとを十分に混練する。吸着剤の構成成分の混合順序は、特に制約なく、幾つかの段階に分けて、順次、成分を加えて 20
いっても良い。また、各段階の間に、吸着剤の性能を損なわない範囲で加熱による乾燥処理等を行っても良い。次いで、吸着剤の使用条件に適合するように、混練後の混合体を、適宜、圧縮成形法などの既知の成形方法に従って、円柱状、球状、角柱状、楕円状などの様々な成形体に成形する。更に、得た成形体に加熱による乾燥処理等を施しても良い。

【0024】含浸法

含浸法により混合体を調製するにはまず、無機物担体原料、例えば酸化アルミニウムを十分に粉砕し、粉末状にする。次いで、粉末状の酸化アルミニウムを既知の成形方法により成形して成形体を得る。担体の機械的強度の付与等を目的として、成形体に加熱による乾燥処理等を施しても良い。このようにして得た無機物担体に、塩化銅及び選択化合物を溶解させた溶液を含浸させる。含浸させる際、塩化銅溶液、次いで選択化合物の溶液を含浸させて良く、また、その逆でも良く、更には、塩化銅及び選択化合物の双方を溶解した溶液を含浸させて良い。また、各含浸過程で、吸着剤の性能を損なわない範囲で、加熱による乾燥処理等を施しても良い。塩化銅を溶 40
解させる溶剤としては、水、エタノール等のアルコール、トルエン、アセトン等の有機化合物、塩酸、硝酸等の酸を好ましく使用することが出来るが、取り扱いが容易であることから、水を用いるのがより好ましい。選択化合物を溶解させる溶剤としても、水、エタノール等のアルコール、トルエン、アセトン等の有機化合物、塩酸、硝酸等の酸を好ましく使用することが出来るが、塩化銅の場合と同様に、取り扱いが容易であることから、溶剤として水を用いるのが好ましい。また、塩化銅及び選択化合物を含浸させた成形体に加熱による乾燥処理を 50

施しても良い。

【0025】乾燥工程

乾燥工程で行う乾燥処理は、常温放置による乾燥処理、加熱による乾燥処理、減圧による乾燥処理等により行われる。乾燥処理は、混合体を乾燥させる乾燥工程に限らず、吸着剤の製造過程の各段階で乾燥処理を行っても良い。例えば、混合工程で無機物担体、例えば酸化アルミニウム担体に塩化銅水溶液を含浸させる場合には、酸化アルミニウム担体に加熱乾燥処理を施すことにより、酸化アルミニウム担体の細孔内の吸着水が除去され、酸化アルミニウム担体に塩化銅をより均一に担持できるので、好ましい。加熱による乾燥処理は、空気、不活性ガス、又は還元ガス雰囲気内で好ましく行うことができる。乾燥処理の際の加熱温度は、吸着剤素材又は吸着剤中の水分除去が目的であれば、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ が好ましく、 $250\sim 350^\circ\text{C}$ がより好ましい。

【0026】熱処理工程

後述の実施例1~10により実証されるように、塩化銅と選択化合物と無機物担体、例えば酸化アルミニウム担体との吸着剤成形体に還元性ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で熱処理を施すことにより、吸着剤の一酸化炭素吸着能及び酸化安定性が増加する。この現象を理論的に説明することは困難だが、上述のように、一酸化炭素吸着剤として優れた一酸化炭素吸着能及び酸化安定性を発現するためには、吸着剤表面の銅が1価近傍の価数状態を保つことが望ましいと一般的に考えられており、熱処理前にはより価数の大きい銅であったものが、熱処理により、吸着剤としてより好ましいと考えられている1価近傍の銅に近づくためと考えられる。この理由は明らかでないが、熱処理による焼き鈍し効果により、無機物担体の組成がより均一になる等の構造無機化学上の理由や、熱エネルギーにより電荷移動が促進される等の理由により、例えば選択化合物が鉄化合物の場合、銅と鉄の相互作用がより強固になるためと考えられる。また、熱処理で還元性ガスを用いると、吸着剤表面で一部何らかの化学反応が起こり、熱処理による銅の価数状態の変化を促進するとも考えられる。

【0027】吸着剤成形体に施す熱処理工程では、得られる効果を高めるために、選択化合物の物性や混合割合にも左右されるものの、熱処理を不活性ガス雰囲気下で行う場合、熱処理温度は $100\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $150\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲、更に好ましくは $250\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲である。また、熱処理を還元性ガス雰囲気で行う場合、比較的低温でも銅の価数状態が調節できると考えられ、熱処理の温度は $100\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲、好ましくは $150\sim 350^\circ\text{C}$ の範囲、更に好ましくは $180\sim 220^\circ\text{C}$ の範囲である。熱処理で温度が 100°C 未満では、温度が低すぎるために、得られる効果が小さく、逆に、 400°C を超えると、吸着点のシンタリング(sintering)が起こり、COの吸着量が減少する

等の悪影響が起こる。吸着剤成形体の熱処理工程では、好ましくは、吸着性能の面から、還元性ガス雰囲気で行うのが好ましく、還元性ガスとしては、水素、一酸化炭素等である。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を好ましく使用することができる。熱処理の時間は、吸着剤の量、還元性ガスの流量等の状況により、一概に決められないが、通常、1~20時間程度である。熱処理時の圧力は、特に制約はなく、通常、常圧で行えば良い。

【0028】

【発明の実施の形態】以下に、実施例を挙げ、本発明の実施の形態を具体的かつ詳細に説明する。但し、これらの実施例は、本発明を説明するために示すものであり、発明の範囲を限定するものではない。以下の実施例及び比較例で、吸着剤を調製する際に使用した試薬は、全て市販の特級品であって、水はイオン交換水を用いた。アルミナ (Al_2O_3) はMerck社製のもを、塩化第二銅二水和物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、塩化鉄(II)四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸鉄(II)七水和物 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、塩化マンガン(II)四水和物 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、塩化錫(II)二水和物 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) は、和光純薬工業製のもを、PVAは日本合成社製のもを使用した。CO可逆吸着量の定量には自動吸脱着量測定装置 (Belsorp HP、ベルジャパン社製) を用い、標準状態換算値 (STP) で示した。比表面積の測定にはBET表面積測定装置 (Belsorp 28、ベルジャパン製) を用いた。

【0029】実施例1

粉末状アルミナ (Al_2O_3) を打錠成形機にて直径3.2mmφ×長さ3mmの円筒状ペレットに成形した。塩化鉄(II)四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 39.2gを秤量し、イオン交換水60.0mlに溶解させて溶液を調製した後、この溶液を成形したペレット状アルミナ60.0gに含浸させた。次いで、塩化鉄を含浸させたペレット状アルミナを空気中で20℃に維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20℃に調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を8時間維持して水分を除去し、塩化鉄-アルミナ混合体を得た。次に、塩化第二銅二水和物 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 19.0gを秤量し、イオン交換水60.0ml

に溶解させて溶液を調製した後、この溶液を塩化鉄-アルミナ混合体に含浸させた。次いで、塩化銅を含浸させた塩化鉄-アルミナ混合体を空気中で20℃に維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20℃に調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を8時間維持して水分を除去し、吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、水素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表面積185m²/gの実施例1の吸着剤を得た。

【0030】次いで、乾燥空気非暴露条件と乾燥空気暴露条件の双方の条件の下で実施例1の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を試験し、得た結果から空気中での安定性を求めた。まず、乾燥空気非暴露条件下での吸着能試験では、実施例1の吸着剤を吸着装置の専用セルに充填し、温度20℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間、真空排気した後に、温度20℃、常圧下でCO可逆吸着量を測定した。そのときのCO可逆吸着量は19.5ml (STP)/gであった。また、乾燥空気暴露条件下での吸着能試験では、水蒸気湿度1mmHg以下の乾燥空気を用意し、実施例1の吸着剤を温度20℃で3時間乾燥空気中に曝し、次いで吸着装置の専用セルに充填し、温度20℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間、真空排気した後に、温度20℃、常圧下でCO可逆吸着量を測定した。このときの可逆吸着量は17.6ml (STP)/gであった。よって、乾燥空気中に曝した場合の実施例1の吸着剤のCO可逆吸着量減少率(%)は、 $\{(19.5-17.6)/19.5\} \times 100 = 10.3\%$ であった。CO可逆吸着量減少率が小さい程、空気中での安定性が高いと評価できるので、実施例1の吸着剤のCO可逆吸着量減少率は10%であるから、空気中での安定性が高いと評価できる。

【0031】実施例1の吸着剤を製造した際の原料組成(質量%)、乾燥空気非暴露条件下でのCO可逆吸着量(ml(stp)/g)、CO可逆吸着量減少率(%)等を表1に示した。なお、以下の実施例2から10についても実施例1と同様にして表1に示した。

【表1】

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
原料組成質量%	CuCl ₂	15	20	20	30	15	20	30	15	20	30	25	20	20
	FeCl ₂	25	15		5							5		
	FeSO ₄			10										
	MnCl ₂					25	15	5				5	10	
	Mn(CH ₃ COO) ₂													15
	SnCl ₂								25	15	5	5	5	
	Al ₂ O ₃	60	65	70	65	60	65	65	60	65	60	60	65	65
熱処理温度 (°C)		200	350	250	220	350	200	250	350	200	250	250	220	200
熱処理雰囲気		H ₂	CO	H ₂	CO	H ₂	CO	CO	H ₂	CO	CO	CO	CO	CO
比表面積 (m ² /g)		185	250	200	210	200	275	210	195	260	210	235	245	240
CO可逆吸着量 (ml/g)		19.5	22.7	19.1	23.6	21.4	24.2	24.7	20.8	23.1	23.8	22.9	24.0	21.6
CO可逆吸着量減少率 (%)		10	12	12	13	8	9	11	9	10	12	10	10	9

【0032】実施例2

粉末状アルミナ (Al₂O₃) 65.0g とポリビニルアルコール (PVA) 5.0g とを自動乳鉢を用いて十分に混練し、得た混練物を打錠成形機によって直径3.2mm φ×長さ3mmの円筒状ベレットに成形した。そして、ベレットをマッフル炉を用いて、600°Cで5時間空气中で焼成し、PVAを焼成させてベレットから除去した。塩化第二銅二水和物 (CuCl₂・2H₂O) 25.4g と塩化鉄 (II) 四水和物 (FeCl₂・4H₂O) 23.5g とをイオン交換水65.0g に溶かして予め調製しておいた混合溶液を得たベレット状アルミナに含浸させた。次いで、塩化銅及び塩化鉄を含浸させたベレットを空气中で20°Cに維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20°Cに調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を2時間維持して水分を除去し、吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350°C、減圧10⁻³mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、180°Cで3時間熱処理を行い、比表面積250m²/gの実施例2の吸着剤を得た。

【0033】次いで、実施例2の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ22.7ml(stp)/g及び22.0ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は12%になる。

【0034】実施例3

粉末状アルミナ (Al₂O₃) 70.0g と塩化第二銅二水*50

*和物 (CuCl₂・2H₂O) 25.4g と硫酸鉄 (II) 七水和物 (FeSO₄・7H₂O) 18.3g とを自動乳鉢を用いて十分に混練し、得た混練物を打錠成形機によって直径3.2mm φ×長さ3mmの円筒状ベレットに成形し、吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350°C、減圧10⁻³mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、水素雰囲気下、常圧、250°Cで3時間熱処理を行い、比表面積200m²/gの実施例3の吸着剤を得た。次いで、実施例3の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ19.1ml(stp)/g及び16.8ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は12%になる。

【0035】実施例4

本実施例の吸着剤は、実施例1の吸着剤とは塩化鉄 (I) 四水和物 (FeCl₂・4H₂O) 及び塩化第二銅二水和物 (CuCl₂・2H₂O) の含浸順序を逆にして作製した吸着剤である。即ち、塩化第二銅二水和物 (CuCl₂・2H₂O) 38.0g を秤量し、イオン交換水65.0ml に溶解させて調製した溶液を65.0gの実施例1と同じ円筒状ベレットに含浸させた。次いで、塩化銅を含浸させたベレットから実施例1と同様にして水分を除去して、塩化銅-アルミナ混合体を得た。次に、塩化鉄 (II) 四水和物 (FeCl₂・4H₂O) 7.8g を秤量し、イオン交換水65.0ml に溶解させて溶液を調製した後、この溶液を得た塩化銅-アルミナ混合体に含浸させ、実施例1と同様にして水分を除去して、吸着剤成形体を得た。更に、

この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、220℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $210\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例4の吸着剤を得た。

【0036】次いで、実施例4の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ23.6ml(stp)/g及び20.5ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は13%になる。

【0037】比較例1

本例の吸着剤は、銅のみを含有する従来型の吸着剤である。塩化第二銅二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)19.0gを秤量し、イオン交換水85.0mlに溶解させて調製した溶液に、85.0gの実施例1と同じ粉末状アルミナ(Al_2O_3)を成形したペレットに含浸させた。次いで、*

*塩化銅を含浸させたペレットから実施例1と同様にして水分を除去して、吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を実施例1と同様にして熱処理し、比表面積 $135\text{ m}^2/\text{g}$ の比較例1の吸着剤を得た。

【0038】次いで、比較例1の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量はそれぞれ17.8ml(stp)/g及び10.6ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は41%になる。比較例1の吸着剤を製造した際の原料組成(質量%)、乾燥空気非暴露条件下でのCO可逆吸着量(ml(stp)/g)、CO可逆吸着量減少率(%)等を表2に示した。なお、以下の比較例2から14についても比較例1と同様にして表2に示した。

【表2】

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
原料組成	CuCl_2	15	15	15	15	40	30	15	15	15	40	15	15	15	40
	FeCl_2		25	25	45	5	5								
	FeSO_4														
	MnCl_2							25	25	45	5				
	SnCl_2											25	25	45	5
	Al_2O_3	85	60	60	40	55	65	60	60	40	55	60	60	40	55
熱処理温度(℃)		200	80	450	200	350	220	80	450	250	200	80	450	250	200
熱処理雰囲気		H_2	H_2	H_2	H_2	CO	O_2	H_2	H_2	CO	CO	H_2	H_2	CO	CO
比表面積(m^2/g)		135	185	160	120	115	210	200	195	125	115	190	190	125	105
CO可逆吸着量(ml/g)		17.8	5.4	12.2	13.6	10.9	2.3	6.1	14.9	15.1	13.8	5.8	12.3	14.5	12.0
CO可逆吸着量減少率(%)		41	52	20	35	38	74	50	20	39	32	52	23	36	35

【0039】比較例2

熱処理温度を80℃とすること以外は、実施例1と同様に調製して、比表面積 $185\text{ m}^2/\text{g}$ の比較例2の吸着剤を得た。次いで、比較例2の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ5.4ml(stp)/g及び2.6ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は52%になる。

【0040】比較例3

熱処理温度を450℃とすること以外は、実施例1と同様に調製して、比表面積 $160\text{ m}^2/\text{g}$ の比較例3の吸着剤を得た。次いで、比較例3の吸着剤の一酸化炭素吸着

性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ12.2ml(stp)/g及び9.8ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は20%になる。

【0041】比較例4

粉末状アルミナ(Al_2O_3)を打錠成形機にて直径3.2mm×長さ3mmの円筒状ペレットに成形した。塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)70.5gを秤量し、イオン交換水40.0mlに溶解させて溶液を調製した後、この溶液を成形したペレット状アルミナ40.0gに含浸させた。以下、実施例1と同様に調製して、比表面積 $120\text{ m}^2/\text{g}$ の比較例4を得た。次いで、比較例

15

4の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ13.6ml(stp)/g及び8.8ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は35%になる。

【0042】比較例5

粉末状アルミナ(Al_2O_3)55.0gとポリビニルアルコール(PVA)5.0gとを用い、それ以外は実施例2と同様にしてペレット状アルミナを得た。塩化第二銅二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)50.8gと塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)7.8gとをイオン交換水55.0gに溶かして予め調製しておいた混合溶液を得たペレット状アルミナに含浸させた。以下、実施例2と同様に調製して、比表面積115 m^2/g の比較例5の吸着剤を得た。次いで、比較例5の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ10.9ml(stp)/g及び6.8ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は38%になる。

【0043】比較例6

熱処理を酸素雰囲気下で施したこと以外は、実施例4と同様に調製して、比表面積210 m^2/g の比較例6の吸着剤を得た。次いで、比較例6の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ2.3ml(stp)/g及び0.6ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は74%になる。

【0044】実施例1~4と比較例1との比較から、銅と共に鉄を含む実施例1から4の吸着剤は、いずれも、比較例1に比べて、CO可逆吸着量が大きいので、従来の銅含有吸着剤の一酸化炭素吸着能以上の一酸化炭素吸着能を有する。しかも、吸着剤を空気に接触させた後のCO可逆吸着量減少率が著しく小さいので、一酸化炭素吸着剤の酸化安定性が大幅に向上している。特に、比較例1と同じ塩化銅含有率である実施例1は、CO可逆吸着量が比較例1に比べて、10%以上大きく、しかもCO可逆吸着量減少率が実施例1~4のうちの最も小さい。従って、鉄化合物含有の効果を明瞭に示している。実施例1と比較例2及び3との比較から、熱処理温度が本発明で特定した温度範囲の下限未満であったり、上限を超えたりする場合には、CO可逆吸着量減少率が增大することが確認でき、特に、下限未満の比較例2では、CO可逆吸着量減少率の増大が著しい。実施例1と比較例4との比較から、鉄化合物の配合比が本発明で特定した40質量%を超える場合には、CO可逆吸着量減少率が增大することを確認することができた。実施例2と比較例5との比較から、塩化銅の配合比が本発明で特定した35質量%を超える場合には、CO可逆吸着量減少率

16

が増大することを確認することができた。また、実施例4と比較例6との比較から、熱処理を酸素雰囲気下で施した場合にも、CO可逆吸着量減少率が增大することを確認することができた。

【0045】実施例5

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)39.3gを使用したこと以外は実施例1と同じ手法を用い、塩化銅、塩化マンガンおよびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10 $^{-3}$ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、酸素雰囲気下、常圧、350℃で3時間熱処理を行い、比表面積200 m^2/g の実施例5の吸着剤を得た。次いで、実施例5の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ21.4ml(stp)/g及び19.7ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は8%になる。

【0046】実施例6

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)23.6gを使用したこと以外は実施例2と同じ手法を用い、塩化銅、塩化マンガンおよびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10 $^{-3}$ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表面積275 m^2/g の実施例6の吸着剤を得た。次いで、実施例6の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ24.2ml(stp)/g及び22.0ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は9%になる。

【0047】実施例7

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)7.9gを使用したこと以外は実施例4と同じ手法を用い、塩化銅、塩化マンガンおよびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10 $^{-3}$ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、250℃で3時間熱処理を行い、比表面積210 m^2/g の実施例7の吸着剤を得た。次いで、実施例7の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ24.7ml(stp)/g及び22.0ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は11%になる。

【0048】実施例8

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化錫(II)二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)29.7gを使用し

たこと以外は実施例1と同じ手法を用い、塩化銅、塩化錫およびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、水素雰囲気下、常圧、350℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $195\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例8の吸着剤を得た。次いで、実施例8の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ20.8ml(stp)/g及び18.9ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は9%になる。

【0049】実施例9

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化錫(II)二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)17.8gを使用したこと以外は実施例2と同じ手法を用い、塩化銅、塩化錫およびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $260\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例9の吸着剤を得た。次いで、実施例9の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ23.1ml(stp)/g及び20.8ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は10%になる。

【0050】実施例10

塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の代わりに塩化錫(II)二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)5.9gを使用したこと以外は実施例4と同じ手法を用い、塩化銅、塩化錫およびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、250℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $210\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例10の吸着剤を得た。次いで、実施例10の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ23.8ml(stp)/g及び20.9ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は12%になる。

【0051】実施例11

粉末状アルミナ(Al_2O_3)を打錠成形機にて直径3.2mmφ×長さ3mmの円筒状ベレットに成形した。塩化銅(I)二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)31.7gと塩化鉄(II)四水和物($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)7.8gと塩化マンガン(II)四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)7.9gと塩化錫(II)二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)5.9gとをそれぞれ秤量し、イオン交換水60.0mlに溶解させて溶液を調整した後、この溶液を成形したベレット状アルミナ60.0gに含浸させた。次いで、塩化銅、塩化鉄、塩化マンガンおよび塩化錫を含浸させたベレット状アルミナを空

気中で20℃に維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20℃に調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を8時間維持して水分を除去して吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、250℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $235\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例11の吸着剤を得た。次いで、実施例11の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ22.9ml(stp)/g及び20.6ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は10%になる。

【0052】実施例12

粉末状アルミナ(Al_2O_3)を打錠成形機にて直径3.2mmφ×長さ3mmの円筒状ベレットに成形した。塩化銅(I)二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)25.4gと塩化マンガン(II)四水和物($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)15.7gと塩化錫(II)二水和物($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)5.9gとをそれぞれ秤量し、イオン交換水65.0mlに溶解させて溶液を調整した後、この溶液を成形したベレット状アルミナ65.0gに含浸させた。次いで、塩化銅、塩化マンガンおよび塩化錫を含浸させたベレット状アルミナを空気中で20℃に維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20℃に調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を8時間維持して水分を除去して吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、220℃で3時間熱処理を行い、比表面積 $245\text{ m}^2/\text{g}$ の実施例12の吸着剤を得た。次いで、実施例12の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ24.0ml(stp)/g及び21.6ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は10%になる。

【0053】実施例13

粉末状アルミナ(Al_2O_3)を打錠成形機にて直径3.2mmφ×長さ3mmの円筒状ベレットに成形した。塩化銅(I)二水和物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)25.4gと酢酸マンガン(III)二水和物($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)とをそれぞれ秤量し、イオン交換水65.0mlに溶解させて溶液を調整した後、この溶液を成形したベレット状アルミナ65.0gに含浸させた。次いで、塩化銅および酢酸マンガンを含浸させたベレット状アルミナを空気中で20℃に維持して1時間放置し、続いてロータリーエバポレーターを使って20℃に調節しながら、水流ポンプで約2.7kPaに減圧しつつ、この状態を8時間維持して水分を除去して吸着剤成形体を得た。更に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧 10^{-3} mmHg程度の条件で、

19

2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表面積240 m²/gの実施例13の吸着剤を得た。次いで、実施例13の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ21.6 ml(stp)/g及び19.7 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は9%になる。

【0054】比較例7

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物(MnCl₂ · 4H₂O) 39.3 gを使用したこと以外は比較例2と同様に調製して、比表面積200 m²/gの比較例7の吸着剤を得た。次いで、比較例7の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ6.1 ml(stp)/g及び3.1 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は50%になる。

【0055】比較例8

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物(MnCl₂ · 4H₂O) 39.3 gを使用したこと以外は比較例3と同様に調製して、比表面積195 m²/gの比較例8の吸着剤を得た。次いで、比較例8の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ14.9 ml(stp)/g及び11.9 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は20%になる。

【0056】比較例9

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物(MnCl₂ · 4H₂O) 70.8 gを使用したこと以外は比較例4と同じ手法を用い、塩化銅、塩化マンガンおよびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10⁻³ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、250℃で3時間熱処理を行い、比表面積125 m²/gの比較例9の吸着剤を得た。次いで、比較例9の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ15.1 ml(stp)/g及び9.2 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は39%になる。

【0057】比較例10

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化マンガン(II)四水和物(MnCl₂ · 4H₂O) 7.9 gを使用したこと以外は比較例5と同じ手法を用い、塩化銅、塩化マンガンおよびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10⁻³ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、

20

一酸化炭素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表面積115 m²/gの比較例10の吸着剤を得た。次いで、比較例10の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ13.8 ml(stp)/g及び9.4 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は32%になる。

【0058】比較例11

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化錫(II)二水和物(SnCl₂ · 2H₂O) 29.7 gを使用したこと以外は比較例2と同様に調製して、比表面積190 m²/gの比較例11の吸着剤を得た。次いで、比較例11の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ5.8 ml(stp)/g及び2.8 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は52%になる。

【0059】比較例12

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化錫(II)二水和物(SnCl₂ · 2H₂O) 29.7 gを使用したこと以外は比較例3と同様に調製して、比表面積190 m²/gの比較例12の吸着剤を得た。次いで、比較例12の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ12.3 ml(stp)/g及び9.5 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は23%になる。

【0060】比較例13

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化錫(II)二水和物(SnCl₂ · 2H₂O) 53.5 gを使用したこと以外は比較例4と同じ手法を用い、塩化銅、塩化錫およびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10⁻³ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、250℃で3時間熱処理を行い、比表面積125 m²/gの比較例13の吸着剤を得た。次いで、比較例13の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ14.5 ml(stp)/g及び9.3 ml(stp)/gであった。よって、CO可逆吸着量減少率は36%になる。

【0061】比較例14

塩化鉄(II)四水和物(FeCl₂ · 4H₂O)の代わりに塩化錫(II)二水和物(SnCl₂ · 2H₂O) 5.9 gを使用したこと以外は比較例5と同じ手法を用い、塩化銅、塩化錫およびアルミナからなる吸着剤成形体を得た。次に、この吸着剤成形体を温度350℃、減圧10⁻³ mmHg程度の条件で、2時間真空加熱し、続いて、一酸化炭素雰囲気下、常圧、200℃で3時間熱処理を行い、比表

面積 $105\text{m}^2/\text{g}$ の比較例14の吸着剤を得た。次いで、比較例14の吸着剤の一酸化炭素吸着性能を実施例1と同様な方法で試験したところ、乾燥空気非暴露条件及び乾燥空気暴露条件でのCO可逆吸着量は、それぞれ $12.0\text{ml}(\text{stp})/\text{g}$ 及び $7.8\text{ml}(\text{stp})/\text{g}$ であった。よって、CO可逆吸着量減少率は35%になる。

【0062】実施例5～10と比較例1との比較から、銅と共にマンガンを含む実施例5から7及び錫を含む実施例8から10の吸着剤は、いずれも、比較例1に比べて、CO可逆吸着量が顕著に大きいので、従来の銅含有吸着剤の一酸化炭素吸着能以上の一酸化炭素吸着能を有する。しかも、吸着剤を空気に接触させた後のCO可逆吸着量減少率が著しく小さいので、一酸化炭素吸着剤の酸化安定性が大幅に向上している。特に、比較例1と同じ塩化銅含有率である実施例5及び実施例8は、CO可逆吸着量が比較例1に比べて15%以上大きく、しかもCO可逆吸着量減少率がそれぞれ実施例5～7のうちで、及び実施例8～10のうちで最も小さい。従って、マンガン及び錫化合物含有の効果を明瞭に示している。実施例5と比較例7及び8との比較、並びに実施例8と比較例11及び12との比較から、熱処理温度が本発明で特定した温度範囲の下限未満であったり、上限を超えたりする場合には、CO可逆吸着量減少率が增大することが確認でき、特に、下限未満の比較例7及び11では、CO可逆吸着量減少率の増大が著しい。実施例7と比較例9との比較及び実施例10と比較例13との比較から、マンガン化合物又は錫化合物の配合比が本発明で

特定した40質量%を超える場合には、CO可逆吸着量減少率が增大することを確認することができた。実施例6と比較例10との比較及び実施例9と比較例14との比較から、塩化銅の配合比が本発明で特定した35質量%を超える場合には、CO可逆吸着量減少率が增大することを確認することができた。

【0063】実施例1～10では、選択化合物として1種類の化合物のみ、例えば実施例1～4では塩化鉄(I)、実施例5～7では塩化マンガン(II)、実施例8～10では塩化錫(II)を、実施例13では酢酸マンガ(III)のみを添加している。一方、実施例11では、選択化合物として3種類の化合物、例えば塩化鉄(II)と塩化マンガン(II)と塩化錫(II)を、実施例12では、塩化マンガン(II)と塩化錫(II)を添加している。

【0064】

【発明の効果】本発明によれば、所定配合比の塩化銅、選択化合物及び無機物担体の混合体を還元性ガス雰囲気又は不活性ガス雰囲気下で $100\sim 400^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理することにより、一酸化炭素に対する高い吸着性能と、従来の一酸化炭素吸着剤に欠けていた酸化安定性を具備した吸着剤を実現している。本発明に係る一酸化炭素吸着剤を使用することにより、空気存在下での一酸化炭素分離が可能となり、PSA法による一酸化炭素分離精製装置における工程の簡略化、装置の小型化、運転及び保守の簡便化が可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 吉成 知博

埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社コ
スモ総合研究所研究開発センター内